

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-302783

(43)Date of publication of application : 13.11.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/14

H01M 4/20

H01M 4/68

H01M 10/06

(21)Application number : 09-108873 (71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC
MACH CO LTD

(22)Date of filing : 25.04.1997 (72)Inventor : TAKEMASA ARIHIKO
YOSHIYAMA YUKIO
FUKUI KOICHI

(54) SEALED LEAD-ACID BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To lengthen the service life of a lead-acid battery by providing substantially uniformly a positive electrode activation material held on a current collecting grid body with fine holes within a specific range and making the volume of the fine holes equal to or more than a specific range.

SOLUTION: A lead-acid storage battery has a positive electrode active material with fine holes of a diameter within the range of 1 to 5 μ m substantially uniformly and the capacity of the fine holes is 0.05 ml or more per gram of activation material. A lead alloy composition preferably contains Ca \leq 0.08 wt.%, and Sn \geq 1.3 wt.%. As a result, the dispersion of sulfuric acid as an electrolyte in the activation material improves and the local occurrence of charging and discharging reaction can be restrained, resulting in the restraint of the deterioration of the whole active material. A positive electrode current collecting grid body is applied an filled with the paste of the activation material and dried via and aging process, to prepare a positive electrode plate. The positive electrode plates and negative electrode plates are alternately stacked via separators, and six cells thereof are connected in series in a battery container, which is filled with dilute sulfuric acid to manufacture a sealed lead-acid battery.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.05.2002

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application abandonment
other than the examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-302783

(43) 公開日 平成10年(1998)11月13日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/14
4/20
4/68
10/06H 0 1 M 4/14
4/20
4/68
10/06Q
Z
A
Z

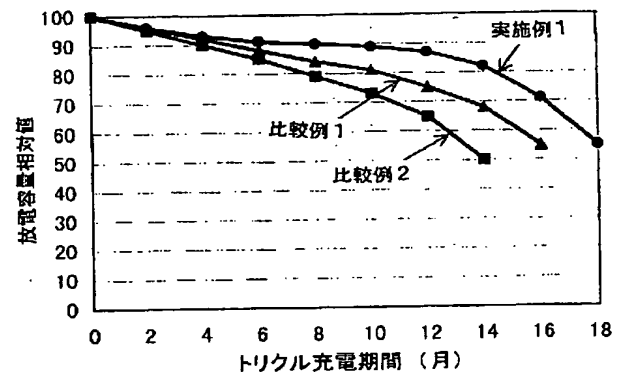
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-108873
(22) 出願日 平成9年(1997)4月25日(71) 出願人 000001203
新神戸電機株式会社
東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号
(72) 発明者 武政 有彦
東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号
新神戸電機株式会社内
(72) 発明者 吉山 行男
東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号
新神戸電機株式会社内
(72) 発明者 福井 浩一
東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号
新神戸電機株式会社内

(54) 【発明の名称】 密閉形鉛蓄電池及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 正極活物質の劣化を抑制することでトリクル充電用途の鉛蓄電池を長寿命化する。

【解決手段】 正極活物質における直径1～5 μm の範囲の細孔の正極活物質1g当たりの容積が0.05ml以上である極板を用いた密閉形鉛蓄電池を作製する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】負極吸収式の密閉形鉛蓄電池において、集電格子体に保持された正極活物質が直径 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の細孔を実質的に均一に有し、当該細孔の活物質 1 g 当たりの容積が 0.05 ml 以上であることを特徴とする密閉形鉛蓄電池。

【請求項 2】正極集電格子体が、 Ca 含有率が 0.08% 以下、 Sn 含有率が 1.3% 以上の $\text{Pb}-\text{Ca}-\text{Sn}$ 合金からなることを特徴とする請求項 1 記載の密閉形鉛蓄電池。

【請求項 3】 Ca 含有率が 0.08% 以下、 Sn 含有率が 1.3% 以上の $\text{Pb}-\text{Ca}-\text{Sn}$ 合金からなる正極集電格子体に、メジアン径 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の PbO 粉を水で混練したものと、メジアン径 $6 \sim 8 \mu\text{m}$ の Pb_3O_4 粉を硫酸水溶液で混練したものを混合してなる活物質ペーストを塗着、充填し、その後 80°C 以上での熟成工程を経て得た正極板を用いることを特徴とする密閉形鉛蓄電池の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、密閉形鉛蓄電池及びその製造法に関し、殊に密閉形鉛蓄電池のトリクル充電性能の改善に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から密閉形鉛蓄電池の活物質ペースト原料には若干の金属 Pb 粉を含んだ PbO 粉が用いられている。これに水及び硫酸を加えて混練することでペースト状とし、これを $\text{Pb}-\text{Ca}-\text{Sn}$ 合金等からなる集電体格子に塗着、充填し、 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ の雰囲気中で $20 \sim 40$ 時間熟成を行い、これを化成することで極板を得ている。密閉形鉛蓄電池の用途の一つに停電時のバックアップ用の電源がある。この種の電池は通常トリクル充電により常に充電状態で待機している。この時正極から発生する酸素ガスを負極で吸収させることで、密閉容器内でのトリクル充電を可能にしている。停電時のバックアップ電源用の鉛蓄電池の寿命原因は、正極集電格子の腐食が主なものであった。正極集電格子の合金には主に $\text{Pb}-\text{Ca}-\text{Sn}$ 合金が使用されている。この合金を正極集電格子に用いると、当該合金の金属組織の粒界に沿って腐食が進行していくという特徴がある。上記金属組織の粒界に沿った腐食を抑制するために合金中の Ca 含有率を下げることで、また特開平 2-201871 に開示されているように合金中の Sn 含有率を上げることが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述したように合金組成を改善することで正極集電格子の腐食を抑えることができ、電池の寿命は多少延びる。しかしながら多少電池が長寿命化したことにより、寿命の主な原因が正極活物質の劣化となり、そのため正極活物質の劣化について考

慮する必要が生じてきた。本発明が解決しようとする課題は、正極活物質の劣化を抑制することでトリクル充電用途の鉛蓄電池を長寿命化することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明の鉛蓄電池は、正極活物質が直径 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲の細孔を実質的に均一に活物質重量 1 g 当たり 0.05 ml 以上有することを特徴とする。正極活物質中に直径 $1 \mu\text{m}$ 以上の比較的大きな細孔を実質的に均一に、当該細孔の活物質重量 1 g 当たりの所定容積以上有することで、電解液である硫酸水溶液の活物質中における拡散が良好となり、充放電反応が局部的に起こることを抑制できる。これは一部の活物質に過渡的な負荷をかけることを抑制することと同義であり、結果的に活物質全体の劣化を抑制することとなる。また、正極活物質中に直径 $5 \mu\text{m}$ 以下の細孔を実質的に均一に、当該細孔の活物質重量 1 g 当たりの所定容積以上有することで、活物質粒子同士、活物質粒子と集電体の接点数のある値以上維持でき、正極の機械的強度を維持できる。このことは結果的に物理的な活物質の劣化を抑制することと同義である。上記直径 $5 \mu\text{m}$ 以下の細孔の正極活物質重量 1 g 当たりの所定容積とは 0.05 ml である。直径 $5 \mu\text{m}$ 以下の細孔の正極活物質重量 1 g 当たりの容積が 0.05 ml を下回る比率で正極活物質が直径 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲の細孔を有していても、上述した直径 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の細孔の利点を有効に生かすことができない。また上記直径 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の細孔の正極活物質重量 1 g 当たりの容積 0.05 ml は、鉛蓄電池の充電状態における値である。正極活物質 1 g 当たりの細孔容積 0.05 ml 以上の直径 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲の細孔の存在状態は、正極全体に実質的に均一であるべきである。その理由は直径 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の細孔が局在すると、その利点を有効に生かすことができないためである。

【0005】上記本発明の構成を備えることで、トリクル充電用途の密閉形鉛蓄電池用正極活物質を長寿命化することができる。しかし前記合金組成を改善した上で、上記本発明の構成を備えることが好ましいのは言うまでもない。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態の一例を示す。メジアン径 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の PbO 粉 1 g に対し水 0.07 g を加えて混練したものと、メジアン径 $6 \sim 8 \mu\text{m}$ の Pb_3O_4 粉 1 g に対し $35 \text{ wt}\%$ の希硫酸水溶液 1.5 g を加えて混練したものとを $\text{PbO}:\text{Pb}_3\text{O}_4=9:1$ の割合で混合し、活物質ペーストを作製する。この活物質ペーストを Ca 含有率が $0.08 \text{ wt}\%$ 、 Sn 含有率が $1.3 \text{ wt}\%$ の $\text{Pb}-\text{Ca}-\text{Sn}$ 合金からなる厚さ 4 mm の正極集電格子体に塗着、充填する。こうして正極板を得る。上記正極板を 80°C の恒温槽で 3 時間放置させる熟成工程を経て、その後 50°C で 20 時間乾

燥させる。この正極板と、公知の手法による負極板とをガラス繊維製の不織布からなるセパレータを介して交互に積層し、1セルが38Ahで、これを電池容器内で6セル直列に接続した状態にする。その後電池容器内に38wt%の希硫酸水溶液を注入し、公知の方法で電槽化成を実施し、12V-38Ahの規格の密閉形鉛蓄電池を作製する。

【0007】この密閉形鉛蓄電池に対し、周囲温度60℃で2.27V/セルで72時間トリクル充電を実施し、その状態(充電状態)のまま密閉形鉛蓄電池を解体し、正極板を取り出した。上記充電状態の正極板の活物質部分の細孔分布を水銀圧入法により測定した。測定装置は、(株)島津製作所製「全自動ポロシメータ Pore Sizer 9310」である。充電状態の正極活物質は1μm~5μmの細孔が細孔全体の50~60%を占めており、当該細孔の正極活物質1g当たりの容積は0.054mlだった。また、正極板の各部分から無作為に正極活物質を採取し、細孔分布を測定したところ、それら全てが、1μm~5μmの細孔が細孔全体の50~60%を占めており、当該細孔の正極活物質1g当たりの容積は0.05ml以上を有していたことから、このような細孔の存在状態は、正極全体に実質的に均一であることがわかった。

【0008】

【実施例】

「実験1」発明の実施の形態に記載した密閉形鉛蓄電池(実施例1)と、請求項1に記載した本発明の構成を備えていない密閉形鉛蓄電池(比較例1、2)について比*

電池	直径1~5μmの範囲の細孔の正極活物質1g当たりの容積(ml)
実施例1	0.054
比較例1	0.048
比較例2	0.045

【0013】正極活物質の細孔は通常直径0.01~10μm程度の範囲で分布している。比較例1、2の密閉形鉛蓄電池の正極活物質の細孔は、直径0.1μm以上1μm未満のものが多かった。実施例1の密閉形鉛蓄電池の正極活物質の細孔は、直径1~10μmが多く、特に直径1~5μmが多かった。

【0014】「実験2」上述した実施例1、比較例1、比較例2の密閉形鉛蓄電池についてトリクル寿命試験を実施した。試験条件を以下に説明する。60℃の恒温槽に各電池を入れて2.27V/セルの定電圧でトリクル充電を行う。そして2ヶ月に1度放電容量を測定する。放電容量は周囲温度25℃で0.25CmAで終止電圧1.7V/セルまで放電し、そのときの放電容量を測定した。試験結果を図1に示す。縦軸は、満充電状態から初期容量を測定した値をそれぞれ100としたときの放電容量相対値である。実施例1の密閉形鉛蓄電池が、比

*較検討した。

【0009】(比較例1の密閉形鉛蓄電池の作製法)発明の実施の形態に記載した、実施例1の密閉形鉛蓄電池の正極板の作製法における、正極活物質ペーストの作製条件を以下のように変えた。それ以外は実施例1と全く同条件で作製した。メジアン径1~3μmのPbO粉1gに対し水0.06gを加えて混練したものに、その後35wt%の希硫酸水溶液をPbO粉1gに対し、0.15gを加えて更に混練した。

【0010】(比較例2の密閉形鉛蓄電池の作製法)発明の実施の形態に記載した、実施例1の密閉形鉛蓄電池の正極板の作製法における、正極活物質ペーストの作製条件を以下のように変えた。それ以外は実施例1と全く同条件で作製した。メジアン径1~3μmのPbO粉1gに対し、メジアン径6~8μmのPb₃O₄粉0.1gを混合し、そこにPbO粉1gに対し水0.07gを加えて混練したものに、その後35wt%の希硫酸水溶液をPbO粉1gに対し0.17gを加えて更に混練した。

【0011】これら比較例1、比較例2の密閉形鉛蓄電池の正極活物質の細孔分布を測定した。測定条件は発明の実施の形態に記載した細孔分布の測定条件と同条件である。その結果を実施例1の密閉形鉛蓄電池の正極活物質の細孔分布の測定結果と共に表1に示す。表1に示す数字は、正極活物質における直径1~5μmの範囲の細孔の正極活物質1g当たりの容積(ml)である。

【0012】

【表1】

較例1、比較例2の密閉形鉛蓄電池に比して長寿命であることがわかる。また、比較例1が比較例2よりも寿命特性が優れている理由は、比較例1が比較例2に比べて1~5μmの細孔量が多いためであると考えられる。

【0015】本実験で用いた密閉形鉛蓄電池以外の数種の密閉形鉛蓄電池について、本実験と同様の試験を実施した。その結果、正極活物質における直径1~5μmの範囲の細孔の正極活物質1g当たりの容積と密閉形鉛蓄電池の寿命特性とに相関関係があることを確認した。正極活物質における直径1~5μmの範囲の細孔の正極活物質1g当たりの容積が大きいほど寿命特性が向上する。前記容積は正極活物質の0.05ml/g以上が長寿命だった。

【0016】「実験3」正極集電格子の合金組成による耐食性について試験した。試験に供する合金はPb-Ca-Sn合金である。この中でCa量、Sn量をそれぞれ

れ変化させて試験に供した。試験方法は、ガラス容器内に20℃における比重が1.300の硫酸水溶液を入れ、そこに試験極として直径30mm、長さ50mmの各組成の鉛合金棒を、対極として長さ50mm、幅30mm、厚み1mmの純鉛板を、参照極として硫酸第一水銀電極を浸漬する。この容器を60℃の恒温槽に入れ、参照極に対し試験極に+1.3Vの電位を印加し、試験極と対極間に流れた電流値（腐食電流）を測定する。その状態を保持し、60日経過後の、トータルの電気量すなわち腐食量を算出し、その結果を図2、図3に示した。図2は、鉛合金中のCa量を0.08~0.1%としてSn量を変化させたときの腐食量、図3は、鉛合金中のSn量を1~2%としてCa量を変化させたときの腐食量を示している。この腐食量は、鉛合金中のCa量が0.1wt%であり、Sn量が1wt%であるときの腐食量を100としたときの相対値として示した。図2、図3から、鉛合金中のCa量が0.08wt%以下、Sn量が1.3wt%以上のときに耐食性が向上す*

*ることが理解できる。従ってこのような合金を正極集電格子に使用することにより、正極集電格子の腐食による密閉形鉛蓄電池の寿命特性低下を抑制することができることがわかった。従って正極活物質における直径1~5μmの範囲の細孔の正極活物質1g当たりの容積を0.05ml以上とし、更に正極集電格子の鉛合金組成のCa量を0.08wt%以下、Sn量を1.3wt%以上とすることが好ましい。

【0017】「実験4」前述した実施例1の密閉形鉛蓄電池に用いた正極板の製造において、その熟成温度を変えて、その後実施例1の製造における電槽化成と同条件の化成充電を実施した各種正極板について、発明の実施の形態に記載した測定法による細孔分布を測定し、表2にその結果を示す。表中の数字は、正極活物質における直径1~5μmの範囲の細孔の正極活物質1g当たりの容積（ml）である。

【0018】

【表2】

熟成温度	直径1~5μmの範囲の細孔の正極活物質1g当たりの容積(ml)
60℃	0.022
70℃	0.039
80℃	0.054
90℃	0.056

【0019】表2から、発明の実施の形態に記載した本発明の密閉形鉛蓄電池に用いる正極板の製造において、その熟成温度は80℃以上である必要があることがわかる。

【0020】「実験5」前述した実施例1の密閉形鉛蓄電池に用いた正極板の製造において、その活物質ペースト作製の際の出発原料であるPbO粉末粒径、Pb₃O₄粉末粒径を変化させた際の、電槽化成後の正極活物質細孔分布に与える影響を調べた。表3にPbO粉末粒径、Pb₃O₄粉末粒径、正極活物質における直径1~5μmの範囲の細孔の正極活物質1g当たりの容積（ml）を示す。

【0021】

【表3】

粒径（メジアン径）		直径1~5μmの範囲の細孔の正極活物質1g当たりの容積（ml）
PbO	Pb ₃ O ₄	
1~3μm	2~5μm	0.045
1~3μm	6~8μm	0.054
1~3μm	9~10μm	0.047
4~6μm	2~5μm	0.046
4~6μm	6~8μm	0.043
4~6μm	9~10μm	0.041

【0022】表3から、PbO粉末とPb₃O₄粉末との配合比が発明の実施の形態に記載した場合、活物質ペースト作製の際の出発原料であるPbO粉末粒径が1~3μm、Pb₃O₄粉末粒径が6~8μmのときに正極活物質における直径1~5μmの範囲の細孔の正極活物質1g当たりの容積が、0.05ml以上であることがわかる。

【0023】

【発明の効果】正極活物質の劣化を抑制することでトリクル充電用途の鉛蓄電池を長寿化することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】トリクル寿命特性を示す図である。

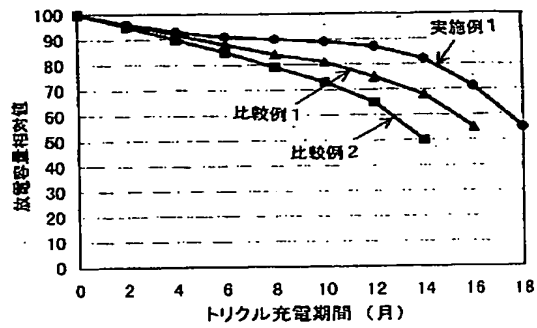
【図2】鉛合金中のSn量と耐食性との関係を示す図である。

【図3】鉛合金中のCa量と耐食性との関係を示す図である。

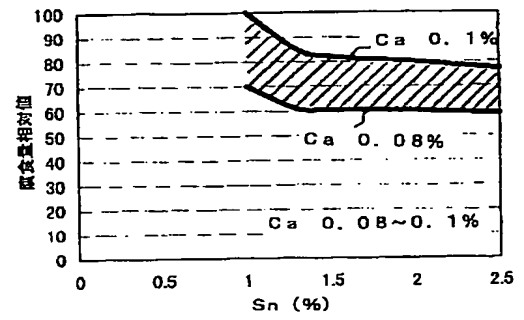
(5)

特開平10号302783

【図1】



【図2】



【図3】

